

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 2[1990]-282261

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company,
Custom Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43325

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 2[1990]-282261

Int. Cl.⁵:G 03 F 7/26
3/10
7/004

Sequence Nos. for Office Use:

7124-2H
B-7036-2H
7124-2H

Application No.:

Hei 1[1989]-104272

Application Date:

April 24, 1989

Publication Date:

November 19, 1990

No. of Claims:

2 (Total of 12 pages)

Examination Request:

Not requested

TRANSFER IMAGE FORMATION METHOD

Inventors:

Kunio Shimizu
Konica Corp.
1 Sakura-cho
Hino-shi, Tokyo-to

Nobumasa Sasaki
Konica Corp.
1 Sakura-cho
Hino-shi, Tokyo-to

Manabu Watabe
Konica Corp.
1 Sakura-cho
Hino-shi, Tokyo-to

Toshiyoshi Urano
General Research
Institute
Mitsubishi Kasei Corp.
1000 Kamoshida-cho,
Midori-ku
Yokohama-shi,
Kanagawa-ken

Sinya Mayama
General Research
Institute
Mitsubishi Kasei Corp.
1000 Kamoshida-cho,
Midori-ku
Yokohama-shi,
Kanagawa-ken

Tetsuya Masuda
General Research
Institute
Mitsubishi Kasei Corp.
1000 Kamoshida-cho,
Midori-ku
Yokohama-shi,
Kanagawa-ken

Applicants:

Konica Corp.
1-26-2 Nishishinjuku
Shinjuku-ku, Tokyo

Mitsubishi Kasei Corp.
2-5-2 Marunouchi
Chiyoda-ku, Tokyo

Agent:

Tohru Takatsuki,
patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. A photosensitive material containing the following components (A)-(E) on a release-treated substrate, exposed under a positive original, [after which] the exposed area becomes soluble in an alkaline developer solution; in the transfer image formation method of the present invention, crosslinking or polymerization is carried out for compound (E) shown below and the exposure is made so that the insoluble portion is kept intact; the exposed area is removed by washing with an alkaline developer solution to produce the color image, and the said color image alone is transferred to the transfer object to produce the transfer image.

(A) Colorants

(B) A compound containing at least one C-O-C bond capable of acid cleavage

(C) A compound capable of forming a strong acid at the time of exposure

(D) A binder that is not soluble in water, but is soluble in an alkaline solution

(E) A compound containing at least an olefinic double bond capable of polymerization or photocrosslinking.

2. A transfer image formation method in which a photosensitive material containing the following components (A)-(E) on a release-treated substrate is exposed under a negative original until the exposed area becomes insoluble by crosslinking or polymerization of compound (E) shown below; where exposure of the above-mentioned photosensitive material is made without the original, crosslinking or polymerization of compound (E) is carried out to prevent the noncrosslinked area of the photosensitive material from becoming soluble in the alkaline developer solution, then the soluble area of the photosensitive material is washed off with an alkaline developer solution to produce a color image, and the color image alone is transferred to the transfer object to produce the transfer image.

(A) Colorants

(B) A compound containing at least one C-O-C bond capable of acid cleavage

(C) A compound capable of forming a strong acid at the time of exposure

(D) A binder that is not soluble in water, but is soluble in an alkaline solution

(E) A compound containing at least an olefinic double bond capable of undergoing polymerization or photocrosslinking.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to a transfer image formation method. The present invention can be applied to, for example, a method of image formation for color proofing in color printing.

Prior art

In the conventional transfer image formation method, it is possible to produce either a positive transfer image of the original (original) [sic] or negative transfer image of the original. It has not been possible to produce, selectively, either a positive image or negative image.

However, in some cases, a positive transfer image is desired, and in other cases a negative transfer image is desired from the same original. Therefore, development of a transfer image formation method wherein either a positive image or a negative image can be produced from an original, as desired, is in demand.

In the field of transfer process technology, for example, development of a method wherein negative processing is performed for a copy material having a positive effect is being developed, and for example, a reversal method wherein a negative copy is produced from a standard photosensitive material with positive effect is disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-39641. However, the above-mentioned conventional method requires a heat treatment at approximately 110-150°C, and

it is less likely to be applied to transfer image formation technology. In other words, when a high-temperature heat treatment is used in the transfer image formation technology, expansion or deformation of the photosensitive material itself occurs due to the heat, which leads to dimensional distortion of the transfer image.

The above-mentioned dimensional distortion is a significant problem when used for color proofing. The reason is that it leads to [differing] dimensional distortion among the multiple color images.

Purpose of the invention

The present invention aims to eliminate the above-mentioned problems and provides a transfer image formation method that does not require high heat and is capable of producing a negative or positive transfer image, as desired; that is, it is capable of producing a negative image with a standard positive photosensitive material.

Configuration and function of the invention

To achieve the above-mentioned objective, when a photosensitive material containing following the components (A)-(E) on a release-treated substrate is exposed under a positive original, the exposed area becomes soluble in an alkaline developer solution in the transfer image formation method of the present invention, but in the transfer image formation method of the present invention described in Claim 1, crosslinking or

polymerization is performed for compound (E) shown below and the exposure is performed in such a manner that the insoluble portion is kept intact; then, the exposed area is removed by washing with an alkaline developer solution to produce a color image, and the said color image alone is transferred to the transfer object to produce a transfer image.

(A) Colorants

(B) A compound containing at least one C-O-C bond capable of acid cleavage

(C) A compound capable of forming a strong acid at the time of exposure

(D) A binder that is not soluble in water, but is soluble in an alkaline solution

(E) A compound containing at least one olefinic double bond capable of polymerization or photocrosslinking.

According to the above-mentioned invention, it is possible to produce a positive transfer image from a positive original.

Also, in the transfer image formation method described in Claim 2 of the present invention, a photosensitive material containing the above-mentioned components (A)-(E) on a release-treated substrate is exposed under a negative original until the exposed area becomes insoluble as a result of crosslinking or polymerization of compound (E) shown below. Exposure is performed for the above-mentioned photosensitive material without the original as crosslinking or polymerization of compound (E) is performed to prevent the noncrosslinked area of the photosensitive material from becoming soluble in the alkaline developer solution. Then, the solubilized area of the photosensitive material is washed off with an alkaline developer

solution to produce a color image, and the color image alone is transferred to the transfer object to produce a transfer image.

According to the present invention, it is possible to produce a negative transfer image from a negative original.

For example, when a positive transfer image is produced from a certain positive original according to the first invention of the present invention, and a negative transfer image is produced from the negative of the same original according to the second invention of the present invention, a positive image of the original can be produced as a result.

Also, when a positive transfer image is produced from the same positive original according to the first invention of the present invention, and when a negative transfer image is produced using the same original as a negative original according to the second invention of the present invention, either a positive or negative transfer image can be produced, selectively, from the same original.

As explained above, when each of the inventions described in the present application is used, the desired type of transfer image can be produced.

Furthermore, neither invention requires heating, and formation of dimensional distortion is less likely to occur.

In the following, each invention described in the present application is explained in detail.

First, the invention described in Claim 1 of the present application is explained below.

The photosensitive material used in the present invention has the above-mentioned components (A)-(E) (hereinafter

"photosensitive material of the present invention", etc., at times) on a release-treated substrate.

In the present invention, the substrate used for the photosensitive material of the present invention is not limited, and a transparent substrate can be used effectively. For the transparent substrate, polyethylene film, particularly biaxially drawn polyethylene terephthalate, is desirable from the standpoint of dimensional stability with regard to moisture and heat. In addition, acetate films, polyvinyl chloride films, polyethylene films, polypropylene films, polyethylene films, etc., can be used effectively.

The substrate comprised of the photosensitive material is a release-treated substrate. The release-treated substrate is a substrate which provides releasing properties between the substrate and image forming layer (colored photosensitive layer) by applying a releasing treatment on the surface of the substrate or providing a releasing layer on the surface of the substrate.

In other words, in the transfer image formation method of the present invention, the color image alone is transferred to the transfer object, and a transfer image is produced, and when said method is specifically used as a multicolor image transfer method, the basic process can be roughly divided into the following methods (I) and (II).

(I) The first color image forming material having a color image forming layer for the first color on the substrate is arranged on the transfer object, the color image forming layer is transferred to the transfer object, and the substrate is removed. Then, an image exposure is made through the first color film which corresponds to the first color, a development process is

subsequently performed, and the first color image is produced on the transfer object.

Then, at least the color image forming layer of the second color image forming material which contains the second color image forming layer, which is different in color from the first color, is transferred onto the first color image forming layer of the above-mentioned transfer object, the positioning images of the second color film original that correspond to the second color (in general, referred to as registration marks) are matched with the first registration marks; then, an image exposure is made through the second color film original, development processing is performed, and a matching image of two colors are produced on the transfer object. In the same manner, the third and fourth colors are processed and a multicolor image is produced.

It should be noted that the above-mentioned method is disclosed in Japanese Kokoku Patent No. Sho 47[1972]-27441, and Japanese Tokuhyo Patent Application No. Sho 56[1981]-501217, etc.

(II) The first color image is produced on the first color image forming material, and at least the colored image is transferred to the transfer object, and the substrate is removed. Also, the second color image is produced on the second color image forming material. Then, the second color image is produced on the first color image while the second color image is positioned according to the registration marks produced according to the registration marks of the first color image; the substrate is removed, and an image with a two color matched image is produced. In the same manner, the third color and fourth color are processed, and a multicolor image is produced. Also, the

above-mentioned multicolor image is indirectly transferred to a different transfer object, and a multicolor image is produced, in some cases.

It should be noted that the above-mentioned method is disclosed in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 47[1971]-41830, Sho 59[1984]-97140, and Sho 60[1985]-28649 and United States Patent No. 3,775,113.

In the transfer image formation method of the present invention, in general, the image exposure is performed through a color separation mask, etc., and development is performed for the image forming material, and an image is produced. In this case, the image part alone of the image produced on the substrate is directly transferred to the transfer object and laminated. That is, in a practical sense only the color image layer that forms the image is transferred and laminated. In the present invention, a release-treated substrate is used, transfer to the transfer object can be done efficiently, and release from the substrate after the image transfer process can be accomplished easily. In order to produce a release-treated substrate, a release treatment using an appropriate type of oil-repellent substance is carried out for the surface of the substrate, or a release layer is deposited on the surface of the substrate.

For the above-mentioned oil-repellent materials, for example, silicone resins, fluoro resins, fluorine surfactants, polyolefins, polyamide, etc., can be used. For the release layer, for example, an alcohol-soluble polyamide, alcohol-soluble nylons, a blended material of partially esterified resins of copolymers of styrene and maleic anhydride and a methoxymethylated nylon, polyvinyl acetate, polyacrylate, a

copolymer of polymethyl methacrylate and acrylate, polyvinyl chloride, a copolymer of polyvinyl chloride and vinyl acetate, polyvinyl butyrate, cellulose acetate phthalate, methylcellulose, ethylcellulose, cellulose diacetate, cellulose triacetate, polyvinyl alcohol, butylcellulose, hydroxyethylcellulose, carboxymethylcellulose, cyanoethylcellulose, cellulose acetate, cellulose triacetate, cellulose acetate butyrate, hydroxypropyl methylcellulose phthalate, hydroxypropyl methylcellulose hexahydrophthalate, as well as mixtures thereof, etc., can be used.

The thickness of the release layer is preferably in the range of 0.01-10 μm , and a range of 0.1-5 μm is especially desirable.

In order to increase the release properties, as a suitable configuration, an example wherein a polypropylene layer or polyethylene layer having a thickness less than the thickness of the substrate can be mentioned.

As a method used for forming a polypropylene layer or polyethylene layer on the substrate, the following can be mentioned:

(1) The so-called dry laminate method in which a solution produced by dissolving polyvinyl acetate, polyvinyl chloride, epoxy resin, polyurethane resin, natural rubber, or synthetic rubber in an organic solvent is used as an adhesive; the above-mentioned adhesive is coated onto the substrate, dried by hot air or upon heating, a polypropylene film or polyethylene film is placed on it, pressure is applied under heat, and lamination is performed.

(2) The so-called hot-melt lamination method, in which a copolymer of ethylene and vinyl acetate, a copolymer of ethylene and acrylic acid ester, polyamide resin, petroleum resin, rosin resin, waxes, or mixture thereof is used as an adhesive, and the adhesive is coated under heat in a hot-melt state using a devices such as a doctor blade, roll coater, gravure [coater], or reverse-roll [coater]. The adhesive is bonded immediately with the polypropylene film or polyethylene film, heat treatment is performed at a high temperature as needed, and it is cooled and then laminated.

(3) The so-called lamination method, in which polypropylene or polyethylene is retained in a molten state, extruded from an extruder in the form of a film, and the substrate is applied with pressure while still in a molten state.

(4) The so-called coextrusion method, in which multiple extruders are used when the film that forms a substrate is produced by hot-melt extrusion and polypropylene or polyethylene in a molten state is deposited onto the substrate to form a polypropylene layer or polyethylene layer in a single process, etc.

In the following, each of components (A)-(E) included in the photosensitive material of the present invention is explained.

First, colorant (A) is explained.

For the colorant, dyes and pigments can be mentioned. In particular, when used for color proofing, matching pigments or dyes required for the proofing, that is, those matching the yellow, magenta, cyan, and black are required. In addition, metal powders, white pigments, fluorescent pigments, etc., can be used as well. When the present invention is used for the

transfer image formation method for color proofing, a variety of pigments and dyes commonly known in the technical field and which are listed below can be used freely.

(C.I. is color index.)

Victoria Pure Blue (C.I. 42595)

Auramine (C.I. 41000)

Cation Brilliant Flavin (C.I. basic 13)

Rhodamine 6GCP (C.I. 45160)

Rhodamine B (C.I. 45170)

Safranine OK 70:100 (C.I. 50240)

Erioglaucine X (C.I. 42080)

Fast Black HB (C.I. 26150)

No. 1201 Lionol Yellow (C.I. 21090)

Lionol Yellow GRO (C.I. 21090)

Thymol Fast Yellow 8 GF (C.I. 21105)

Benzene Yellow 4T-564D (C.I. 21095)

Thymol Fast Red 4015 (C.I. 12355)

Lionol Red 7 B4401 (C.I. 15830)

Fastogen Blue TGR-L (C.I. 74160)

Lionol Blue SM (C.I. 26150)

Mitsubishi Carbon Black MA-100

Mitsubishi Carbon Black #30, #40, #50

In the present invention, for the amount of the colorant used, for example, when it is used in the form of a color photosensitive layer, the colorant/binder ratio is determined by methods known to those familiar with the field while taking the target optical density and the removal ratio of the color photosensitive layer for the developer solution into account. For example, for the dye, the amount included is preferably a

weight ratio of 5-75%, and for the pigment, the amount included is preferably a weight ratio of 5-90%.

Furthermore, the film thickness of the color photosensitive layer can be determined by those familiar with the field according to the target optical density, type of the colorant (dyes, pigment, carbon black), and the amount included in the color photosensitive layer, but the resolution is higher when the film thickness in the color photosensitive layer is lower within the allowable range, and the image quality is good. For this reason, in general, the film thickness used is preferably in the range of 0.1-5 g/m².

In the following, the compound having at least one C-O-C bond capable of forming an acid cleavage (B), included in the photosensitive material of the present invention, [is explained].

For the above-mentioned compound (B), for example, compounds (B-1)-(B-3) described below can be mentioned.

(B-1) is compound having at least one orthocarboxylic acid ester group and/or carboxamide acetal group. It can be a polymer as well. Each group may exist in the form of a coupling group in the entire chain, or in the form of a substituent.

In specific terms, the compound of (B-1) is described in the specification of United States Patent No. 4,101,323 and the specification of European Patent Application No. 22571.

(B-2) is compound having a repeat acetal group and/or repeat ketal group in the main chain. A low molecular weight compound [can be used]; a high molecular weight compound can be used as well.

The compound of (B-2) is described, for example, in the specifications of West German Patent Nos. 2,306,248 and 2,718,254, as well as the specification of United States Patent No. 5,779,778.

(B-3) is compound containing at least one enol ether group or N-acyliminocarbonate group.

The compound of (B-3) is described, for example, in the specifications of European Patent Nos. 0006626 and 0006627.

The amount of the compound (B) included in the photosensitive material is freely selected to achieve the above-mentioned effect, but when the compound is included in the color photosensitive layer with colorant (A), binder, etc., it is appropriately selected from a range of 4-50 wt% for said layer, and a range of 5-30 wt% is especially desirable.

In the following, the compound capable of forming a strong acid at the time of exposure (C) is explained.

For the above-mentioned compound, a variety of known compounds or mixtures can be used. For example, phosphonium salts, sulfonium salts, iodonium salts, halogen compounds, or organic metal/organic halogen mixtures, etc., can be used effectively.

In general, phosphonium compounds, sulfonium compounds, and iodonium compounds can be used in a form of a soluble salt in an organic solvent, and in general, they can be used in the form of a precipitate with an acid capable of forming a complex ion such as hydroborofluoric acid, hexafluorophosphoric acid, and hexafluoroarsenic acid.

The photosensitive compound containing a halogen that forms a halogenated hydrogen acid as a strong acid can be any organic

halogen compound that can be used as an optochemical free radical initiator; for example, a compound having at least one halogen atom on the urea or aromatic ring can be mentioned.

Examples of above-mentioned compounds are described in the specifications of United States Patent Nos. 3,515,552, 3,536,489, and 3,779,778, specification of West German Patent No. 2,610,842, specifications of West German Patent Application Nos. 2,243,621, 2,718,259, and 3,337,024, etc. Among those included above, s-triazine derivatives having two halogenated methyl groups on a triazine nucleus, especially, those having a trichloromethyl group and aromatic or unsaturated substituents as described in the specifications of West German Patent Application Nos. 2,718,259 and 3,337,024 can be mentioned. In addition, 2-trichloromethyl-1,3,4-oxathiazole described in the specifications of West German Patent Application Nos. 2,851,471 and 2,949,396 can be mentioned. Furthermore, the effect of the above-mentioned compound containing halogen can be adjusted, and the properties can be increased by a conventional sensitizer.

For specific examples of the above-mentioned compounds, those listed below can be mentioned.

Thus, 4-methyl-6-trichloromethyl-2-pyrone, 4-(3,4,5-trimethoxystyryl)-6-trichloromethyl-2-pyrone, 4-(4-methoxystil)-6-(3,3,3-trichloropropenyl)-2-pyrone, 2-trichloromethylbenzimidazole, 2-tribromomethylquinoline, 2,4-dimethyl-1-tribromoacetylbenzene, 3-nitro-1-tribromoacetylbenzene, 4-bromoacetyl benzoate, 1,4-bisdibromomethylbenzene, trisdibromomethyl-s-triazine, 2-(6-methoxynaphth-2-yl)-, 2-(naphth-1-yl)-, 2-(naphth-2-yl)-, 2-(4-ethoxyethylnaphth-1-yl)-, 2-(benzopyran-2-yl)-,

2-(4-methoxycyantrac-1-yl)-, 2-(4-styryl phenyl)-, 2-(phenanthr-9-yl)-4,6-bistrichloromethyl-s-triazine, etc., can be mentioned.

The amount of compound (C) included in the photosensitive material can be freely selected according to the desired properties. For example, when the compound is included in the color photosensitive layer with colorant (A), binder, etc., it is appropriately selected from a range of approximately 0.5-20 wt% for the total solids included in the said layer, and a range of 1.0-12 wt% is especially desirable. When the compound is added to a photosensitive layer with a thickness that exceeds 0.01 mm, it is effective to use a relatively small amount of acid donor.

In the following, the binder that is not soluble in water, but soluble in an alkaline solution (D) (in the following, it is referred to as "an alkaline-soluble binder" in some cases) included in the photosensitive material of the present invention is explained.

In this case, "insoluble in water" means that the compound does not dissolve or expand in cold or warm water in the range of pH 6 to pH 8.

Also, "alkaline-soluble" means that the compound is at least soluble or expandable in an alkaline solution and can be removed.

For examples of resins suitable to comprise the alkaline-soluble binder used in the present invention, compounds having an alkaline-soluble group such as a phenolic hydroxy group, carboxyl group, sulfonic acid group, or phosphoric acid group can be mentioned. For examples of the above-mentioned alkaline-soluble resins, those produced by a condensation reaction of phenols and ketones or aldehydes in the presence of an acid catalyst [can be mentioned]. For examples of the

above-mentioned phenols, phenol, cresol, p-substituted phenol, etc., can be mentioned. For examples of above-mentioned aldehydes, acetoaldehyde, formaldehyde, etc., can be mentioned, and formaldehyde is especially suitable. For the above-mentioned ketones, acetone is desirable.

For examples of resins suitable for the alkaline-soluble binder, specifically, phenol-formaldehyde resin, cresol-formaldehyde resin, phenol-cresol-formaldehyde condensation copolymer resin described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 55[1980]-57841, a condensation copolymer of p-substituted phenol and phenol, or cresol and formaldehyde described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 55[1980]-127553, resorcinol-benzaldehyde resin, a condensate of a polyhydric phenol such as pyrogallol-benzaldehyde resin, and benzaldehyde, condensation copolymer of a polyhydric phenol such as pyrogallol-resorcinol-acetone resin and acetone, xylynol-formaldehyde resin, etc., can be mentioned as suitable examples.

The amount of alkaline-soluble binder (D) included in the photosensitive material when the color photosensitive layer is produced by mixing the above-mentioned binder (D), colorant (A), or the above-mentioned compounds (B) and (C) is preferably in the range of 30-90 wt% for the total amount of solids that comprise the above-mentioned layer, and 50-85 parts by weight is especially desirable. The alkaline-soluble binder can be used in combination with various binders.

In the following, the compound containing at least an olefinic double bond capable of polymerization or photocrosslinking (E) is explained.

For suitable compounds that can be used for the above-mentioned compound, a compound having an olefinic double bond next to the CO group [can be mentioned]. For example, a compound known as chalcone can be used effectively. Bis- or trischalcone, azide chalcone, cinnamic acid derivatives, etc., can be used effectively for the photocrosslinking agent in the present invention. The above-mentioned photosensitive $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ group can be included in the main chain or the side chain of the polymer as described in the specifications of United States Patent Nos. 3,030,208, 3,707,373, and 3,453,237 and the specification of West German Patent Application No. 1,447,016.

The photopolymeric compound includes at least one, preferably, two or three terminal double bonds in the molecule, and undergoes polymerization upon application of radiation. For the above-mentioned compounds, acrylates and methacrylates of polyols, for example, diethylene glycol diacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol acrylate, triethylene glycol dimethacrylate, pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol trimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate, trimethylolethane triacrylate, and trimethylolethane trimethacrylate, etc., are described in the specifications of United States Patent Nos. 3,261,686 and 3,380,831 and the specification of British Patent 1,154,872.

The amount of compound (E) included in the photosensitive material can be appropriately selected, but when included in the color photosensitive layer, in general, the amount of the compound (E) is preferably in the range of 2-30 wt% for the nonvolatile component, and 4-20 wt% is especially desirable.

The ratio of the above-mentioned compound capable of acid cleavage (B) that functions as a positive, and the photopolymeric or photocrosslinkable compound (E) that functions as a negative (mixing ratio when used as a mixture) can be determined appropriately to achieve the desired effect. For example, in order to achieve photosolubilization in a short exposure time, and to achieve photocuring at an appropriate exposure time so that the desired effect can be achieved in all cases, it is necessary for the above-mentioned ratio to be in a constant range. In general, approximately 0.2-5 parts by weight of compound (E) are added for 1 part by weight of compound (B), and approximately 0.3-3 parts by weight is especially desirable. Also, the above-mentioned mixing ratio is not essential, and a ratio outside the above-mentioned range can be used effectively as long as the combination used is right.

It is not necessary to use an additional photopolymerization initiator for polymerization of the unsaturated compound in the photosensitive material containing compounds (B), (C), and (E).

Upon application of the present invention, the above-mentioned compounds (A)-(E) can be mixed and dispersed with a solvent (an organic solvent such as ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, methyl Cellosolve, ethyl Cellosolve, etc.), and can be used as a color photosensitive solution and coated onto a substrate to produce a color photosensitive layer. Thus, a photosensitive material can be produced.

Upon application of the present invention, plasticizers and coating coagents, etc., also can be included in the above-mentioned color photosensitive layer as needed.

For plasticizers, a variety of low molecular weight compounds, for example, phthalates, triphenyl phosphates, maleates, etc., can be mentioned. For coating coagents, surfactants, for example, fluorine surfactants, nonionic surfactants represented by ethylcellulose polyalkylene ether, etc., can be mentioned.

Upon application of the present invention, the photosensitive material of the present invention can be divided into two layers comprised of the color layer that includes the colorant (A) and binder (D), and the photosensitive layer that includes compounds (B), (C), (E), and (D). In this case, either layer can be placed next to the substrate.

Also, the area of the photosensitive material of the above-mentioned present invention exposed under a positive original becomes soluble in an alkaline developer solution, but in the invention described in Claim 1 of the present application, a crosslinking treatment or polymerization is performed for compound (E), and exposure is performed in such a manner that it remains insoluble.

Control of the exposure described above can be achieved through control of the intensity of the exposure light or exposure time. Needless to say, it also depends on the type or amount of the compound used.

Means used for exposure is not especially limited, and a variety of exposure light sources can be used.

Subsequently, in the present invention, the exposed area is washed off with an alkaline developer solution and removed to produce the color image, the color image produced is transferred alone to the transfer object, and a transfer image is produced.

For the developer solution that can be used for above-mentioned development process, any developing agent can be used as long as development can be performed for the transfer object. A developer solution containing an alkaline substance and an anionic surfactant is especially desirable.

For alkaline substances that can be used,

(1) inorganic alkaline substances such as sodium silicate, potassium silicate, potassium hydroxide, sodium hydroxide, lithium hydroxide, sodium di- or triphosphate, or sodium metasilicate, sodium carbonate, and ammonia,

(2) organic amine compounds such as mono-, di-, or trimethylamine, mono-, di-, or triethylamine, mono-, di-isopropylamine, n-butylamine, mono-, di-, or triethanolamine, mono-, di- or triisopropanolamine, ethylenimine, and ethylenediimine, can be mentioned.

Also, for examples of anionic surfactants that can be used in this case,

(1) higher alcohol sulfates (for example, sodium salt of lauryl alcohol sulfate, ammonium salt of octyl alcohol sulfate, ammonium salt of lauryl alcohol sulfate, disodium alkyl sulfate, etc.);

(2) salts of aliphatic alcohol phosphates (for example, sodium salt of cetyl alcohol phosphate, etc.);

(3) salts of alkylaryl sulfonates (for example, sodium salt of dodecylbenzene sulfonate, sodium salt of isopropyl-naphthalene sulfonate, sodium salt of binaphthalene sulfonate, sodium salt of m-nitrobenzene sulfonate, etc.);

(4) alkylamide sulfonates



(5) sulfonates of dibasic aliphatic esters (for example, sodium sulfosuccinate dioctyl ester, sodium sulfosuccinate dihexyl ester, etc.);

(6) formaldehyde condensates of alkyl naphthalene sulfonates (for example, formaldehyde condensate of dibutyl naphthalene sodium sulfonate, etc.) can be mentioned.

A desired combination of an alkaline substance and anionic surfactant can be freely used.

When above-mentioned transfer image formation method is used, an adjustment of resolution can be achieved by changing the exposure time, and [this] is convenient.

In the following, the second invention described in the Claim 2 of the present application is explained. In this invention, the above-mentioned photosensitive material of the present invention is exposed under the negative original until the exposed area becomes insoluble by performing crosslinking or polymerization of compound (E) shown below. Exposure is performed for the above-mentioned photosensitive material without the original as crosslinking or polymerization is performed for compound (E) to prevent the noncrosslinked area of the photosensitive material from becoming soluble in the alkaline developer solution. Then, the solubilized area of the photosensitive material is washed off with an alkaline developer solution to produce a color image, and the color image is

transferred alone to the transfer object to produce a transfer image.

In this invention, exposure is performed for the photosensitive material of the present invention under the negative original, and in this case, the exposure time is defined as the time required for compound (E) to become insoluble through crosslinking or polymerization. In general, it is desirable to provide an exposure of approximately 3-20 times that required for the positive under the same conditions, and a time corresponding to 4-15 times longer is especially desirable. However, an extended exposure time is not necessarily effective.

Then, after the above-mentioned exposure, the photosensitive material is exposed without the original to the point where the noncrosslinked area of the photosensitive material becomes soluble in an alkaline developer solution, but exposure is performed to the point where it does not become soluble by performing either a crosslinking treatment or polymerization reaction for compound (E), and for example, the above-mentioned object can be achieved by exposing two times for the duration of exposure required to achieve photosolubilization of the compound capable of acid cleavage (B). When above-mentioned method is used, the area that has been cured according to the image is further cured, but the development properties are not especially adversely influenced.

Subsequently, the soluble part of the photosensitive material is washed off with an alkaline developer solution and removed, and a color image is produced.

For the developer solution, those described for the invention of the Claim 1 can be used in this case as well.

Then, the color image produced above is transferred alone to the transfer object, and a transfer image is produced.

In this case, the above-mentioned configuration can be used as well.

In each invention of the present application, a variety of materials that correspond to the image desired to be produced can be used freely.

For example, in the case of a multicolor image, a color decomposition positive or negative of each color can be mentioned.

Application examples

In the following, application examples of the present invention are described.

Needless to say, the present invention is not limited to application examples shown below, and a variety of forms can be used as well.

Application Example 1

As a release-treated substrate, a laminate produced by laminating a polypropylene film (Trefan [transliteration] 3931, product of Toray Corp.) with a thickness of 30 μm on a polyethylene terephthalate film with a thickness of 75 μm by a dry lamination process was used. A color photosensitive dispersion with the composition shown below was coated onto the surface of the polypropylene film on the substrate using a wire bar and dried to form a dry film thickness of 1 μm , and a color

photosensitive layer was produced. In this manner, a photosensitive material for image formation with four different colors was produced.

The compounds that comprise the color photosensitive dispersion are as shown below.

For compound (B):

Triethylene glycol and polyacetal of
2-ethylbutylaldehyde (b)

For compound (C):

2,4-bis(trichloromethyl)-6-(4-styryl phenyl)-s-triazine (c)

For binder (D):

a copolymer condensate resin of phenol and formaldehyde
(weight-average molecular weight: 1000) (d)

For compound (E):

trimethylolethane triacrylate (e)

For the solvent:

ethylene glycol monomethyl ether (MC)

The above-mentioned compounds (b)-(e), (MC), and colorant (a pigment was used) were formulated as shown in the table below (units are on a parts by weight basis). Colored photosensitive dispersion with four different colors of black, cyan, magenta, and yellow were produced, and image forming photosensitive materials with each color were produced.

Formulation chart

		①	②	③	④
		ブラック	シアン	マゼンタ	イエロー
b)		0.50	0.50	0.50	0.50
c)		0.25	0.25	0.25	0.25
d)		3.75	3.75	3.75	3.75
e)		0.50	0.50	0.50	0.50
(M.C.)		42.8	39.5	40.6	40.6
⑤	色料				
	カーボンブラック #50 (三菱化成製) ⑥	0.99			
⑦	クロムフタルブルー 4GN (チバガイキョー製) ⑧		0.55		
⑧	クロムフタルレッド A (チバガイキョー製) ⑨			0.68	
⑨	クロムフタルイエロー 8G (チバガイキョー製) ⑩				0.68

- Key: 1 Black
 2 Cyan
 3 Magenta
 4 Yellow
 5 Colorants (pigments)
 6 Carbon black #50 (product of Mitsubishi Kasei Corp.)
 7 Chromophtal Blue 4GN (product of Ciba-Geigy Corp.)
 8 Chromophtal Red A (product of Ciba-Geigy Corp.)
 9 Chromophtal Yellow 8G (product of Ciba-Geigy Corp.)

Each photosensitive material for image formation of four colors produced was cut into two pieces, and each was processed as described below.

In other words, one of them was stacked with color decomposition positive masks of each color that structure the original, and exposure was performed from the distance of 50 cm for 15 sec by a 3 kW metal halide lamp. Development processing was performed by the SDP-1 (Konica PS plate developer solution:

product of Konica Corp.) solution diluted to 15 times for 30 sec, and color images of four colors were produced.

Heating was not required at the time of image formation for color images of all four colors, and dimensional gap caused by stretching or contraction of the substrate was absent.

Subsequently, the black color image was applied to an art paper, passed between a pair of nip rollers heated to 100°C, and the color image was transferred to the art paper. Then, color image transfer was successively performed for cyan, magenta, and yellow colors, and a color proofing sheet consisting of four colors was produced on the art paper.

Meanwhile, other sheets were stacked with color separation negative masks for each color, image exposures were made for 90 sec from a distance of 50 cm using a metal halide lamp of 3 kW, and exposure was further performed for 15 sec for the entire area without a color separation negative mask. A development was performed using the developer solution described above, and a reversal image of the original was produced.

Subsequently, the black color image was applied to an art paper, passed between a pair of nip rollers heated to 100°C, and the color image was transferred to the art paper. Then, color image transfer was successively performed for cyan, magenta, and yellow colors, and a color proofing sheet comprised of four colors was produced on the art paper.

In this manner, a positive image color proofing sheet can be produced from color decomposition positive masks or color decomposition negative masks using the same image forming photosensitive material but using a development processing as described in Claims 1 and 2 of the present invention.

Application Example 2

In order to produce the color photosensitive layer, photosensitive coating solution with the composition shown below was used, and a color proofing material was produced as in Application Example 1.

For compound (B): [sic]

For compound (B):

The polyacetal described in Application Example 1 (b)

For compound (C):

2,4-bis(trichloromethyl)-6-(4-ethoxynaphth-1-yl)-s-triazine (c')

For binder (D):

the phenol resin described in Application Example 1 (d)

For compound (E):

chalcone obtained from acetophenone and a chalcone made of 4-methoxybenzaldehyde (e')

For solvent:

ethylene glycol monomethyl ether (MC)

Formulation chart

	① ブラック	② シアン	③ マゼンタ	④ イエロ
(b)	0.56	0.56	0.56	0.56
(c)	0.42	0.42	0.42	0.42
(d)	3.33	3.33	3.33	3.33
(e)	0.69	0.69	0.69	0.69
(M)	42.8	39.6	40.6	40.6
⑤ 色 料	カーボンブラック #50 (三菱化成製) ⑥	0.99	—	—
網	クロムフタルブルー 4GN(チバガイキー) ⑦	—	0.55	—
顔	クロムフタルレッド A(チバガイキー) ⑧	—	0.68	—
料	クロムフタルイエロ 8G(チバガイキー) ⑨	—	—	0.68

- Key: 1 Black
 2 Cyan
 3 Magenta
 4 Yellow
 5 Colorants (pigments)
 6 Carbon black #50 (product of Mitsubishi Kasei Corp.)
 7 Chromophtal Blue 4GN (product of Ciba-Geigy Corp.)
 8 Chromophtal Red A (product of Ciba-Geigy Corp.)
 9 Chromophtal Yellow 8G (product of Ciba-Geigy Corp.)

In this application example, a positive image color proofing sheet can be produced from color decomposition positive mask or color decomposition negative mask using the same image forming photosensitive material using a development processing described in Application Example 1.

Effects of the invention

As explained above, when the transfer image formation method of the present invention is used, either a negative transfer image or positive transfer image can be produced from the original, and at the same time, heating at a high temperature is not required.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-282261

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月19日

G 03 F 7/26
3/10
7/004

5 1 3

B

7124-2H
7036-2H
7124-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 12 頁)

⑮ 発明の名称 転写画像形成方法

⑯ 特 願 平1-104272

⑰ 出 願 平1(1989)4月24日

⑱ 発 明 者 清水 邦 夫 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 左々木 信 正 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 渡 部 学 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 浦 野 年 由 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ⑱ 発 明 者 間 山 進 也 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 高 月 亨

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

転写画像形成方法

2 特許請求の範囲

1. 離型処理支持体上に下記(A)～(E)を有する感光材料を、ポジ型のオリジナルの下で、露光された領域が、アルカリ現像水溶液中で可溶性になるが、下記化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって依然として不溶性にならないような程度に露光し、次に該露光された領域を、アルカリ現像水溶液で洗浄除去して着色画像を形成し、該着色画像のみを被転写材料に転写して、転写画像を得ることを特徴とする転写画像形成方法。

(A) 着色剤

(B) 少なくとも1つの酸開裂可能なC-O-C結合を有する化合物

(C) 露光時に強酸を形成する化合物

(D) 水に不溶でかつアルカリ性水溶液中に可溶のバインダー

(E) 少なくとも1つの重合可能または光架橋可能なオレフィン性二重結合を有する化合物

2. 離型処理支持体上に、下記(A)～(E)を有する感光材料を、ネガ型のオリジナルの下で、露光された領域が、下記化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって不溶性になるまで露光し、次に該感光材料を、オリジナルなしに感光材料の未架橋領域がアルカリ現像水溶液中で可溶性になるが化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって不溶性にならないような程度に露光し、次に感光材料の可溶化領域をアルカリ現像水溶液で洗浄除去して着色画像を形成し、該着色画像のみを被転写材料に転写して、転写画像を得ることを特徴とする転写画像形成方法。

(A) 着色剤

(B) 少なくとも1つの酸開裂可能なC-O-C結合を有する化合物

(C) 露光時に強酸を形成する化合物

(D) 水に不溶でかつアルカリ性水溶液中に可溶のバインダー

(E) 少なくとも1つの重合可能または光架橋可能なオレフィン性二重結合を有する化合物

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、転写画像形成方法に関するものである。本発明は、例えば、カラー印刷における色校正用のカラープルーフの転写画像形成方法として利用することができる。

(従来の技術)

従来の転写画像形成方法にあつては、像露光後の感光材料からは、原図（オリジナル）のポジ型の転写画像を得るか、原図のネガ型の転写画像を得るか、いずれかの画像しか得られなかった。選択的に、ポジ型の画像を得たり、ネガ型の画像を得るようにすることは、できなかったものである。

しかし、あるオリジナルから、ポジ型の転写画像を得たい場合もあるし、またネガ型の転写画像

を得たいという場合もある。従つて、転写画像の形成に当たつて、所望に応じ、ある場合はポジ型の画像を得、ある場合はネガ型の画像を得ることができる転写画像形成方法の開発が望まれている。

複写処理技術において、例えばポジ作用を有する複写材料をネガ加工する方法等の開発は進められており、例えば特開昭60-39641号には、通常はポジ作用をする感光材料によって、ネガコピーを得る反転方法が開示されている。しかしこの従来の技術は、110～150℃程度の加熱を必要とし、転写画像形成技術には、適用し難いものである。即ち、転写画像形成技術において高温加熱を行うと、感光材料自体が熱により膨張したり変形したりすることがあり、これは転写画像の寸度ずれをもたらすことになる。

このような寸度ずれは、例えば上記したような校正用のカラープルーフとして用いたとき、極めて問題である。多色画像間の寸度ずれをもたらすことがあるからである。

(発明の目的)

3

本発明は、上記した問題を解決して、高温で加熱する必要なく、しかも所望に応じてネガ型・ポジ型のいずれかの転写画像を得るようにすることができ、即ち例えば、通常はポジ作用を有する感光材料によってネガ画像を得ることも可能とするような転写画像形成方法を提供せんとするものである。

(発明の構成及び作用)

上記目的を達成すべく、本出願の請求項1に係る転写画像形成方法は、離型処理支持体上に、下記(A)～(E)を有する感光材料を、ポジ型のオリジナルの下で、露光された領域が、アルカリ現像水溶液中で可溶性になるが、下記化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって依然として不溶性にならないような程度に露光し、次に該露光された領域をアルカリ現像水溶液で洗浄除去して着色画像を形成し、該着色画像のみを被転写材料に転写して、転写画像を得る構成とする。

(A) 着色剤

4

(B) 少なくとも1つの酸開裂可能なC-O-C結合を有する化合物

(C) 露光時に強酸を形成する化合物

(D) 水に不溶でかつアルカリ性水溶液中に可溶のバインダー

(E) 少なくとも1つの重合可能または光架橋可能なオレフィン性二重結合を有する化合物

この発明によれば、ポジ型のオリジナルから、ポジ型の転写画像を得ることができる。

また、本出願の請求項2に係る転写画像形成方法は、離型処理支持体上に、上記(A)～(E)を有する感光材料を、ネガ型のオリジナルの下で、露光された領域が、化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって不溶性になるまで露光し、次に該感光材料を、オリジナルなしに感光材料の未架橋領域がアルカリ現像水溶液中で可溶性になるが化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって不溶性にならないような程度に露光し、次に感光材料の可溶化領域をアル

5

カリ現像水溶液で洗浄除去して着色画像を形成し、該着色画像のみを被転写材料に転写して、転写画像を得る構成とする。

この発明によれば、ネガ型のオリジナルから、ネガ型の転写画像を得ることができる。

例えば、ある原図のポジ型オリジナルから請求項1に係る発明により、ポジ型転写画像を得、一方同じ原図のネガ型オリジナルから請求項2に係る発明によりネガ型の転写画像を得ると、結果としていずれも原図のポジ画像が得られることになる。

また、同一のオリジナルについて、これをポジ型のオリジナルとして用いて請求項1に係る発明によりポジ型の転写画像を得、一方同じオリジナルをネガ型オリジナルとして用いて請求項2に係る発明によりネガ型の転写画像を得るようにすると、同じオリジナルから、ポジ型またはネガ型の転写画像を任意に選択的に得られることになる。

このように本出願の各発明を用いることにより、所望に応じた転写画像を得ることができるのである。

7

処理支持体であるが、ここで離型処理支持体とは支持体表面に離型処理を施すか、支持体表面上に離型層を設ける等の手段により、支持体と画像形成層（着色感光層）との間に離型性を付与したものである。これにより、感光材料に形成された着色画像を、被転写材料に、容易に、かつ効率良く転写することが可能になる。

即ち、本発明の転写画像形成方法は、形成された着色画像のみを被転写材料に転写して、転写画像を得るものであるが、例えばこれを多色画像形成方法として具体化する場合、その基本的な方法は、次の(Ⅰ)、(Ⅱ)の方法に大別できる。

(Ⅰ) 支持体上に第1色用の着色画像形成層を有する第1着色画像形成材料を、被転写材料に重ねて、少なくとも着色画像形成層を被転写材料に転写し、支持体を剥離する。次に、第1色に対応した第1色フィルム原稿を通して画像露光を行い、その後現像処理し、被転写材料に第1色の着色画像を形成する。

次に、第1色とは色調の異なる第2色の着色画

る。

かつ、各発明とも加熱を要さず、従って転写画像に寸度ずれなどが生ずることはない。

以下本出願の各発明について、更に詳述する。

まず、本出願の請求項1に係る発明について、説明する。

この発明に用いる感光材料は、離型処理支持体に、前記(A)～(E)を有するもの（以下適宜「本発明に係る感光材料」などと称することもある）である。

この発明において、本発明に係る感光材料を構成するために用いる支持体は任意であるが、透明支持体が好ましく用いられる。透明支持体としては、ポリエステルフィルム、特に二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが、水、熱に対する寸法安定性の点で好ましい。そのほかアセテートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等が好ましく使用し得る。

本発明に係る感光材料を構成する支持体は離型

8

画像形成層を有する第2着色画像形成材料の少なくとも着色画像形成層を、前記被転写材料上の第1着色画像形成層上に転写し、第2色に対応した第2色フィルム原稿の位置合わせ画像（一般にトンボ画像と称されるものが使用される）を、第1色トンボ画像と見当合わせを行った後、この第2色フィルム原稿を通して画像露光を行い、続いて現像処理を行い、被転写材料上に2色の整合した画像を得る。以下同様に第3色及び第4色も同様な処理を行い、多色画像を得る。

なお、この方法は、特公昭47-27441合、特表昭56-501217号公報などによって知られている。

(Ⅱ) 第1色着色画像形成材料に第1色着色画像を形成し、少なくともその着色画像を被転写材料に転写し支持体を剥離する。また、第2色着色画像形成材料に第2色着色画像を形成した後、これに伴って形成された第2色トンボ画像を、被転写材料上の第1色トンボ画像と見当合わせを行いながら、第1色着色画像上に第2色着色画像を転写し、その支持体を剥離して、2色の整合した西

9

10

像を得る。以下同様に、第3色及び第4色の青色画像も被転写材料上に転写し、多色画像を得る。

また、場合により、この多色画像を他の被転写材料上に間接転写し、多色画像を得ることもある。

なお、この種の方法は、特開昭47-41830号、同59-97140号、同60-28649号及び米国特許第3,775,113号公報に示されたものである。

本発明の転写画像形成方法においては、画像形成材料は、通常色分解マスク等を通して像様露光された後現像され、画像が形成される。このとき、支持体上に得られた画像から画像部のみが直接、被転写材料上に転写、積層され、即ち、実質的に画像を形成する着色画像層のみが転写、積層される。本発明においては、離型処理支持体を用いることにより、被転写面上への転写を効率的に行い、画像転写後の支持体の剥離を容易にすることができる。離型処理支持体を得るには、支持体表面に適当な撥油性物質による離型処理を施すか、あるいは支持体上に離型層を設けることが好ましい。

このような撥油性物質としては、例えばシリコ

ーン樹脂、フッ素樹脂、フッ素系界面活性剤、シリオレフィン、ポリアミド等を用いることができ、また離型層としては、例えばアルコール可溶性ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、スチレンと無水マレイン酸との共重合体の部分エステル化樹脂とメトキシメチル化ナイロンとのブレンド物、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレートとアクリレートとの共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、ポリビニルブチレート、セルローズアセテートフタレート、メチルセルロース、エチルセルロース、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、ブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、シアノエチルセルロース、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、もしくはこれらの混合物等が使用し得る。

11

12

離型層の厚さは好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲であり、特に好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲である。

離型性を高めるため、特に好ましい態様として、支持体の厚さより薄いポリプロピレン層またはポリエチレン層を設ける例が挙げられる。

支持体上にポリプロピレン層、またはポリエチレン層を設ける方法としては、

(1) ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、ポリウレタン系樹脂、天然ゴム、合成ゴムなどを有機溶剤に溶解した溶液を接着剤として用い、支持体上にこれら接着剤を塗布し、熱風または加熱によって乾燥した後、ポリプロピレンフィルム、またはポリエチレンフィルムを重ね合わせ、加熱下に圧着してラミネートする、いわゆる乾式ラミネート法；

(2) エチレンと酢酸ビニルの共重合体、エチレンとアクリル酸エステルの共重合体、ポリアミド樹脂、石油樹脂、ロジン類、ワックス類またはこれらの混合物を接着剤とし、これら接着剤をその

まま加熱して溶融状態に保ちながら、支持体上にドクターブレード法、ロールコート法、グラビア法、リバースロール法等で塗布した後、ただちに、ポリプロピレンフィルム、またはポリエチレンフィルムを貼り合わせて、必要に応じて高温加熱してから冷却することによりラミネートする、いわゆるホットメルトラミネート法；

(3) ポリプロピレン、またはポリエチレンを溶融状態に保ち、押出し機によりフィルム状に押し出し、これが溶融状態にあるうちに、支持体を圧着してラミネートする、いわゆる押出ラミネート法；

(4) 溶融押出し法で支持体となるフィルムを成形する際、複数層の押出し機を用い、溶融状態のポリプロピレン、またはポリエチレンとともに、一回の成形により、支持体フィルム上にポリプロピレン層、またはポリエチレン層を形成する、いわゆる共押出し法等

を挙げることができる。

次に、本発明に係る感光材料が有する前記(A)～(E)の各物質について説明する。

13

14

まず、(A) 着色剤について述べる。

着色剤としては、染料、顔料を用いることができる。特に、色校正に使用する場合には、そこに要求される常色、即ち、イエロー、マゼンタ、シアシアン、ブラックと一致した色調の顔料、染料が必要となるが、その他金属粉、白色顔料、螢光顔料なども使われる。本発明をカラーブルーの転写画像形成方法に適用する場合、下記のような、この技術分野で公知の多くの顔料及び染料を任意に使用することができる。

(C.Iはカラーインデックスを意味する)。

ビクトリアピュアブルー (C.I 42595)

オーラミン (C.I 41000)

カチロンブリリアントフラビン

(C.I ヘーシック13)

ローグミン6 G C P (C.I 45160)

ローグミンB (C.I 45170)

サフラニノOK70:100 (C.I 50240)

エリオグラウシンX (C.I 42080)

ファーストブラックHB (C.I 26150)

№1201リオノールイエロー (C.I 21090)

リオノールイエロー-GRO (C.I 21090)

シムラーファーストイエロー-BGF

(C.I 21105)

ベンジジンイエロー-4T-564D

(C.I 21095)

シムラーファースレッド4015

(C.I 12355)

リオノールレッド7B4401 (C.I 15830)

ファーストゲンブル-TGR-L

(C.I 74160)

リオノールブルー-SM (C.I 26150)

三菱カーボンブラックMA-100

三菱カーボンブラック#30、#40、#50

本発明において着色剤の含有量、例えば着色感光層として構成する場合は、その着色剤/バインダーの比率は、目標とする光学濃度と着色感光層の現像液に対する除去性を考慮して同業者者に公知の方法により定めることができる。例えば、染料の場合、好ましくはその含有量は重量で5%~7

15

5%、顔料の場合、好ましくはその含有量は重量で5%~90%が適当である。

また、着色感光層の膜厚は目標とする光学濃度、着色感光層に用いられる着色剤の種類(染料、顔料、カーボンブラック)およびその含有率により同業者者に公知の方法により定めることができるが、許容範囲内であれば着色感光層の膜厚はできるだけ薄い方が解像力は高くなり、画像品質は良好である。従って、膜厚は、好ましくは0.1g/㎡~5g/㎡の範囲で 사용되는のが通常である。

以下余白

16

次に、本発明に係る感光材料が有する、(B)少なくとも1つの酸開裂可能なC-O-C結合を有する化合物について、述べる。

このような化合物(B)としては、例えば、次のような(B-1)~(B-3)の化合物を用いることができる。

(B-1)少なくとも1つのオルトカルボン酸エステル基及び/またはカルボキサミドアセチル基を有する化合物。置換体であってもよい。各基は、全鎖中の結合基として存在しても、置換基として存在していてもよい。

この(B-1)の化合物は、具体的には、例えば、米国特許第4,101,323号明細書、欧州特許出願公開第22571号明細書に記載されている。

(B-2)主鎖中に反復アセチル基及び/または反復ケチル基を有する化合物。低分子化合物でも、高分子化合物でもよい。

(B-2)の化合物は、例えば、西ドイツ国特許第2,306,248号明細書、同第2,718,254号明細書、米国特許第5,779,778号明細書に記載されて

17

18

いる。

(B-3) 少なくとも1つのエノールエーテル基またはN-アシルイミノカルボネート基を有する化合物。

(B-3) の化合物は、例えば、欧州特許出願公開第 0006626号明細書及び同第 0006627号明細書に記載されている。

化合物(B)の感光材料中の量は、所期の作用をもたらすように任意に選択されるが、着色剤(A)やバインダーとともに着色感光層中に含有される態様をとる場合は、該層中の好ましくは4~50wt%の範囲、より好ましくは5~30wt%の範囲から選択することができる。

次に、本発明に係る感光材料が有する、(C)露光時に強酸を形成する化合物について、説明する。

このような化合物としては、各種の公知化合物や混合物を用いることができる。例えば、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ハロゲン化合物、また、有機金属/有機ハロゲン混

合物等を好ましく用いることができる。

ホスホニウム化合物、スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物は、一般に有機溶液中で可溶な塩の形、通常、ヒドロボロ弗素酸、ヘキサフルオロ塩酸、ヘキサフルオロアンチモン酸及びヘキサフルオロ砒素酸のような錯イオンを形成できる塩との沈殿生成物の形で使用することができる。

強酸としてハロゲン化水素酸を形成するハロゲン含有感光性化合物は、光化学フリーラジカル開始剤として使用し得る任意の有機ハロゲン化合物、例えば尿素原子上または芳香環上に1個より多いハロゲン原子を有する化合物であることができる。

かかる化合物の例は、米国特許第 3,515,552号明細書、同第 3,536,489号明細書、同第 3,779,778号明細書、西ドイツ国特許第 2,610,842号明細書、西ドイツ国特許出願公開第 2,243,621号明細書、同第 2,718,259号明細書、同第 3,337,024号明細書に記載されている。これらの中で好ましいのは、西ドイツ国特許出願公開第 2,718,259号明

19

細書、同第 3,337,024号明細書に記載されているようにトリアジン核中に2個のハロゲン化メチル基、殊にトリクロルメチル基及び芳香族または不飽和置換基を有するs-トリアジン誘導体である。同じく適当なものは、西ドイツ国特許出願公開第 2,851,471号明細書及び同第 2,949,396号明細書に記載された2-トリクロルメチル-1, 3, 4-オキサジアゾールである。また、これらのハロゲン含有化合物の作用は、調節可能であり、公知の増感剤によって向上させることができる。

具体的化合物例としては、下記のものを挙げることができる。

即ち、4-メチル-6-トリクロルメチル-2-ピロン、4-(3, 4, 5-トリクトキシステリル)-6-トリクロルメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシステリル)-6-(3, 3, 3-トリクロルプロペニル)-2-ピロン、2-トリクロルメチルベンズイミダゾール、2-トリブロムメチルキノリン、2, 4-ジメチル-1-トリブロムアセチルベンゼン、3-ニトロ-1-トリ

20

ブロムアセチルベンゼン、4-ジブロムアセチル安息香酸、1, 4-ビスジブロムメチルベンゼン、トリスジブロムメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシナフチ-2-イル)-, 2-(ナフチ-1-イル)-, 2-(ナフチ-2-イル)-, 2-(4-エトキシエチル-ナフチ-1-イル)-, 2-(ベンゾピラニ-2-イル)-, 2-(4-メトキシアントラシ-1-イル)-, 2-(4-スチリルフェニル)-, 2-(フェナントリ-9-イル)-4, 6-ビストリクロルメチル-s-トリアジンを挙げるすることができる。

化合物(C)の感光材料中の量は所期の作用に応じて任意に選択できる。例えば、着色剤(A)やバインダーとともに着色感光層中に含有させる構成をとるときは、該層の全固体量に対して好ましくは約0.5~20wt%、より好ましくは1.0~12wt%であるのがよい。厚さが0.01mmを超える感光剤に含有させる場合は、比較的少量の酸供与体を使用することが有利である。

次に、本発明に係る感光材料が有する (D)

21

22

水に不溶でかつアルカリ性水溶液に可溶のバインダー（以下適宜「アルカリ可溶性バインダー」と略称することもある。）について説明する。

ここで、水に不溶とは、pH 6 から pH 8 までの冷水または温水に対して溶解または膨潤をしないことをいう。

また、アルカリ性水溶液に可溶とは、少なくとも、アルカリ性水溶液により溶解または膨潤し、除去されることをいう。

本発明に用いるアルカリ可溶性バインダーを構成するための樹脂としては、好ましいものは、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等のアルカリ可溶性基をもつ化合物である。このようなアルカリ可溶性の樹脂としては、フェノール類とケトン類またはアルデヒド類を酸性触媒存在下で縮合して得られるものが好ましい。該フェノール類としては、例えばフェノール、クレゾール及び

pp

-置換フェノール等が挙げられる。該アルデヒド類としては、例えばアセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等が挙げられ、ホ

ルムアルデヒドが好ましい。該ケトン類としてはアセトンが好ましい。

アルカリ可溶性バインダーを構成する樹脂としては、好ましいものは、具体的には、例えばフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841公報に記載されているようなフェノール-クレゾール-ホルムアルデヒド共重合体樹脂、特開昭 55-127553 号公報に記載されているような、

pp

-置換フェノールとフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの共重合体樹脂、レゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂等の多価フェノール類とベンズアルデヒドとの縮合体、ピロガロール-レゾルシン-アセトン樹脂等の多価フェノールとアセトンとの共重合体、キシレノール-ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。

アルカリ可溶性バインダー（D）の、感光材料中における含有量は、該バインダー（D）、着色剤（A）、また上記（B）（C）化合物等を混合

2 3

して着色感光層として構成する場合、該層を形成する全固形分に対し30~90重量%が好ましく、特に50~85重量%が好ましい。アルカリ可溶性バインダーは、それ以外のバインダーと併用することもできる。

次に、本発明に係る感光材料が含有する、（E）少なくとも1つの重合可能または光架橋可能なオレフィン性二重結合を有する化合物について、説明する。

このような化合物として好ましいものは、オレフィン性二重結合がC O基に隣接しているような化合物である。例えば、カルコンとして知られている化合物が好ましい。ビス-またはトリス-カルコン、アジドカルコン、桂皮酸誘導体等が、光架橋剤として本発明に好適である。また、このような感光性-C H = C H - C O -基は、例えば米国特許第 3,030,208号明細書、同第 3,707,373号明細書、同第 3,453,237号明細書または西ドイツ国特許出願公開第 1,447,016号明細書に記載されているように、重合体の主鎖または側鎖に存在す

2 5

2 4

ることができる。

光重合可能な化合物は、少なくとも1つ、好ましくは2または3の末端二重結合を分子内に有し、かつ光照射により重合するものである。このような化合物は、米国特許第 3,261,686号明細書、同第 3,380,831号明細書、英国特許第 1,154,872号明細書に、例えばポリオールのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、例えばジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート及びトリメチロールエクトリメタクリレートが記載されている。

感光材料中の化合物（E）の量は適宜選択され得るが、着色感光層中に含有させる場合、該層中の化合物（E）の含有量は、好ましくは一般に

2 6

非揮発性成分に対して2~30wt%、より好ましくは4~20wt%である。

感光材料中における、ポジ型に機能する上記複合可能な化合物(B)と、ネガ型に機能する上記光重合可能なまたは光架橋可能な化合物(E)との割合(混合使用する場合は混合比)は、所望の作用が呈し得るように適宜に定めることができる。例えば、短時間の露光で光溶解が生じ、かつ適当な長さの露光時間により光硬化が生じるように、全ての場合に所望の作用が果たされるようにするには、上記割合は一定範囲であることが要請される。一般に、好ましくは、化合物(B)1重量部当たり化合物(E)約0.2~5重量部、より好ましくは約0.3~3重量部で使用される。なお、この混合比は必ずしも重要ではなく、好ましい組み合わせであれば、この範囲外の割合であっても、所望の作用を呈することができる。

化合物(B)(C)(E)を含有する感光材料は、不飽和化合物を重合させるのに付加的な光開始剤は、不要である。

本発明の実施に際して、上記(A)~(E)の化合物は、これらを必要に応じて溶解(エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の有機溶剤、その他任意のものを用いることができる)を用い、混合・分散等して着色感光性液とし、これを支持体上に塗布して着色感光層として形成することによって、これを感光材料が有するように具体化することかできる。

本発明の実施に際して、上記のような着色感光層中には、必要に応じてさらに可塑性、塗布性向上剤等を添加することもできる。

可塑性としては各種低分子化合物類、例えばフタル酸エステル類、トリフェニルホスフェート類、フレイン酸エステル類、塗布性向上剤としては界面活性剤、例えばフッ素系界面活性剤、エチルセルロースポリアルキレンエーテル等に代表されるノニオン活性剤等を挙げることができる。

本発明の実施に際して、本発明に係る感光材料

27

は、着色感光層は着色剤(A)とバインダー(D)よりなる着色層と、化合物(B)(C)(E)(D)を有する感光層との2層に分割することもできる。この場合は、どちらの層が支持体側に配置されていてもかまわない。

次に、本出願の請求項1に係る本発明は、上記本発明に係る感光材料を、ポジ型のオリジナルの下で、露光された領域が、アルカリ現像水溶液中で可溶性になるが、化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって依然として不溶性にならないような程度に露光するものである。

上記露光の制御は、露光光の強度、露光時間等により制御することができる。勿論、使用する各化合物の種類や量によっても変わって来る。

露光の手段は任意であり、各種の露光用光源を用いることができる。

次に、この発明においては、露光された領域を、アルカリ現像水溶液で洗浄除去して着色画像を形成し、該着色画像のみを複製材料に転写して、転写画像を得る。

29

28

この現像に用いる現像液は、被処理材料を現像する現像作用を有するものであれば、任意に使用することができる。好ましくは、アルカリ剤とアニオン界面活性剤を含む現像液を用いるのがよい。使用できるアルカリ剤としては、

(1) ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二または第三リン酸ナトリウムまたはアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ剤、

(2) モノ、ジ、またはトリメチルアミン、モノ、ジ、またはトリエチルアミン、モノまたはジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノ、ジ、またはトリエタノールアミン、モノ、ジまたはトリエタノールアミン、エチレンジイミン等の有機アミン化合物等が挙げられる。

また、使用できるアニオン界面活性剤としては、

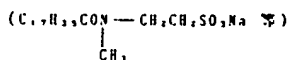
(1) 高級アルコール硫酸エステル類(例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩

オクチルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、第ニナトリウムアルキルサルフェート等)。

(2) 脂肪族アルコールリン酸エステル塩類 (例えば、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩等)

(3) アルキルアリールスルホン酸塩類 (例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、ジナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、メクニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム塩等)

(4) アルキルアミドスルホン酸塩類



(5) 二塩基脂肪族エステルのスルホン酸塩類 (例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステル等)

(6) アルキルナフタレンスルホン酸塩のホル

ムアルデヒド縮合物 (例えばジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルムアルデヒド縮合物等)

が挙げられる。

アルカリ剤とアニオン界面活性剤とは、任意に組み合わせる用いることができる。

この転写画像形成方法を用いると、露光時間を変えることより解像を調節することができ、有利である。

次に、本出願の請求項2に係る発明について説明する。この発明は、上記説明した本発明に係る感光材料を、ネガ型のオリジナルの下で、露光された領域が、化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって不溶性になるまで露光し、次に該感光材料を、オリジナルなしに感光材料の未架橋領域がアルカリ現像水溶液中で可溶性になるが化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって不溶性にならないような程度に露光し、次に感光材料の可溶化領域をアルカリ現像水溶液で洗浄除去して着色画像を形成し、該着色

3 1

画像のみを被転写材料に転写して、転写画像を得ることを特徴とするものである。

この発明においては、本発明に係る感光材料を、ネガ型のオリジナルの下で露光するが、この場合、露光時間は、化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって不溶性になるまでの時間とするが、これは一般には、同一の条件下でポジの露光に必要とされる時間の好ましくは約3~20回、より好ましくは4~15回に相当する時間で行うのがよい。露光時間をそれ以上長くすることは、必ずしも有効ではない。

次に、上記露光後の感光材料を、オリジナルなしに、感光材料の未架橋領域がアルカリ現像水溶液中で可溶性になるが化合物(E)を架橋させるかまたは重合させることによって不溶性にならないような程度に露光するが、これは、例えば、酸開裂可能な化合物(B)を光溶解するのに必要な長さだけ、2回露光することによって、達成される。この方法の場合、既に画像に応じて硬化した領域は、なお後硬化されるが、現像特性には特に

3 3

3 2

影響はない。

次に感光材料の可溶化領域をアルカリ現像水溶液で洗浄除去して、着色画像を形成する。

現像液としては、前記請求項1に係る発明について述べたものと同様のものを用いることができる。

次いで、上記形成した着色画像のみを被転写材料に転写して、転写画像を得る。

これも、前記した各態様を用いることができる。

本出願の各発明において、オリジナルとしては、形成したい画像に対応した各種のものを任意に用いることができる。

例えば多色画像について言えば、各色の色分解ポジまたはネガマスクであってもよい。

以下余白

3 4

〔実施例〕

以下本発明の実施例について述べる。

なお当然のことではあるが、本発明は以下述べる実施例にのみ限定されるものではなく、種々の態様をとることができるものである。

実施例 1

離型支持体として、厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、厚さ30 μ mのポリプロピレンフィルム（トレファン3931東レ社製）を乾式ラミネート法によりラミネートしたものを用意した。該支持体のポリプロピレンフィルム表面上に、下記組成の着色感光性分散液を、ワイパーを用いて、乾燥膜厚が1 μ mになるように塗布、乾燥し、着色感光層を形成した。このようにして4色の着色画像形成用感光材料を作成した。

着色感光性分散液を構成する化合物は、下記のとおりである。

化合物（B）として：

トリエチレングリコール及び2-エチルブチルアルデヒドのポリアセタール（b）

化合物（C）として：

2,4-ビス（トリクロルメチル）-5-

（4-スチリルフェニル）-3-トリア

ジン

（c）

バインダー（D）として：

フェノールとホルムアルデヒドとの共重

縮合樹脂

（数値平均分子量：1000）

（d）

化合物（E）として：

トリメチロールエフトリアクリレート（e）

溶剤として：

エチレングリコールモノメチルエーテル

（MC）

上記化合物（b）～（e）、（MC）及び着色剤として顔料を用い、下記調液表（数字の単位は重量部）に示すよう配合して、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの4色の着色感光性分散液を調整し、これにより各色の画像形成用感光材料を得たものである。

35

調液表

	ブラック	シアン	マゼンタ	イエロー
(b)	0.50	0.50	0.50	0.50
(c)	0.25	0.25	0.25	0.25
(d)	3.75	3.75	3.75	3.75
(e)	0.50	0.50	0.50	0.50
(MC)	42.8	39.6	40.6	40.6
カーボンプラックB50 (三酸化炭素)	0.99			
クロムブルー (ナバガイキ製)		0.55		
クロムマゼンタ (ナバガイキ製)			0.68	
クロムイエロー (ナバガイキ製)				0.68

37

36

得られた4色の画像形成用感光材料の各々を2枚に切断し、それぞれを次のように処理した。

即ち、一方は、原図を構成する各色の色分解ボジマスクを重ね合わせ、3kWメタルハライドランプで50cmの距離から15秒間像様露光した後、SDP-1（コニカPS版現像液：コニカ社製）の15倍希釈液に30秒潜して現像し、4色の色画像を得た。

4色の色画像とも、画像形成の際加熱を必要としないので、支持体の伸縮による寸度ずれは生じていなかった。

次にブラック色画像をアート紙と密着し、100℃に加熱されている1対のニップロール間を通過させ、色画像をアート紙に転写した。引続きシアン、マゼンタ、イエローの順に色画像の転写を行い、アート紙上に4色から成るカラーブルーフィングシートを得た。

また、もう一方は、各色の色分解ボジマスクと重ね合わせ、3kWメタルハライドランプで50cmの距離から90秒間像様露光し、次に全領域に亘

38

って色分解ネガマスクなしに15秒間露光した。
前記の場合と同じ現像液中で現像することにより
オリジナルのリバーサル画像を生じた。

次にブラック色画像をアート紙と密着し、100
℃に加熱されている1対のニップロール間を通過
させ、色画像をアート紙に転写した。引続きシア
ン、マゼンタ、イエローの順に色画像の転写を行
い、アート紙上に4色から成るカラーブルーフィ
ングシートを得た。

このようにして、本出願の請求項1、2に係る
発明をそれぞれ用いることにより、同一の画像形
成用感光材料から、処理工程を変えるだけで、色
分解ポジマスク及び色分解ネガマスクのどちらか
ら、ポジ画像のカラーブルーフィングシートを
得た。

実施例-2

着色感光剤を構成するために、下記組成の感光
塗布液を用いた以外は、実施例-1と同様にして
カラーブルーの作成を試みた。

化合物(B)として:

化合物(B)として:

実施例-1に記載のポリアセタール (5)

化合物(C)として:

2, 4-ビス-トリクロルメチル-6-

(4-エトキシナフチ-1-イル)-s-

トリアジン (c')

バインダー(D)として:

実施例-1に記載のフェノール樹脂 (d)

化合物(E)として:

アセトンフェノンおよび4-メトキシベ

ンズアルデヒドから得られたカルコン (e')

溶剤として:

エチレングリコールモノメチルエーテル

(MC)

以下余白

39

図 1

	ブラック	シア	マゼンタ	イエロー
(b)	0.56	0.56	0.56	0.56
(c')	0.42	0.42	0.42	0.42
(d)	3.33	3.33	3.33	3.33
(e')	0.69	0.69	0.69	0.69
(MC)	42.8	39.6	40.6	40.6
カラーブルー (三酸化鉄)	50			
クロムフタル 4CN(チバガイキ)		0.55		
クロムフタル (チバガイキ)			0.68	
クロムフタル 8G(チバガイキ)				0.68

41

40

本実施例においても、実施例-1と同一処理を
することで、同一の画像形成材料から、色分解ポ
ジマスク及び色分解ネガマスクのどちらからも、
ポジ画像のカラーブルーフィングシートを得た。

(発明の効果)

上記の如く、本発明の転写画像形成方法を用い
ることにより、所望に応じて、オリジナルに対し
ネガ型の転写画像を得ることもでき、ポジ型の転
写画像を得ことができ、しかもその際に高温での
加熱を要さないという効果がある。

特許出願人

コニカ株式会社

同

三菱化成株式会社

代理人弁理士

高 月 号

42

第1頁の続き

⑦発明者 増田 哲也 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内